

**Partial Translation of JP05-098595 (Ref. 7)**

Title of the invention: PAPER STRENGTH-REINFORCING AGENT

Publication No.: JP05-098595

Publication Date: April 20, 1993

Filing No.: JP3-261769

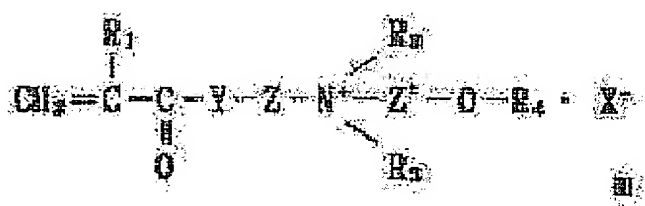
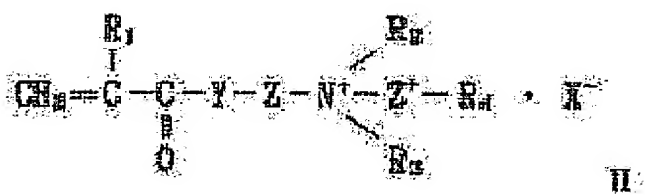
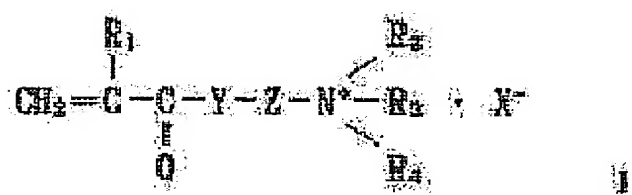
Filing Date: October 9, 1991

Applicant: KAO CORP.

**ABSTRACT**

**PURPOSE:** To provide a paper strength-reinforcing agent containing a specific water-soluble copolymer as an effective component, excellent in adsorption, paper strength-improving effect and folding endurance and useful for the re-generation of waste paper, etc.

**CONSTITUTION:** The objective paper strength-reinforcing agent contains as an effective component a water-soluble copolymer comprising (A) 0.01-15mol% of a hydrocarbon group-containing cationic monomer having a 4-28C hydrocarbon group and a polymerizable functional group and represented by formula I, II or III ( $R_1$  is H or methyl;  $R_2$  and  $R_3$  are  $C_{1-3}$  lower alkyl;  $R_4$  is  $C_{4-28}$  hydrocarbon; Y is O or NH-; Z and Z' are  $C_{2-4}$  hydroxyalkylene; X is halide or acid residue), (B) 0.01-15mol% of a copolymerizable anionic monomer having an anionic group selected from a carboxylic acid group, a sulfonic acid group and a phosphoric ester group and their salts, and (C) 70-99.98mol% of a copolymerizable hydrophilic monomer such as (meth)acrylamide or N-vinyl-2-pyrrolidone as constituent monomers.



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-98595

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 17/37				
C 0 8 F 220/04	M L U	7242-4 J		
		7199-3B	D 2 1 H 3/ 38	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-261769	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目14番10号
(22)出願日	平成3年(1991)10月9日	(72)発明者	名越 英二 和歌山県和歌山市西浜1450
		(72)発明者	森脇 久和 和歌山県海南市重根612
		(72)発明者	近藤 純二 和歌山県和歌山市次郎丸134-13
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 紙力増強剤

(57)【要約】

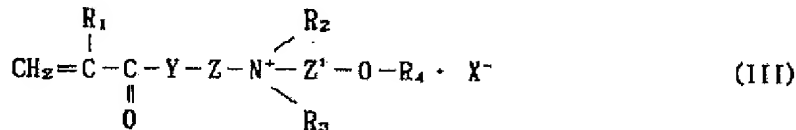
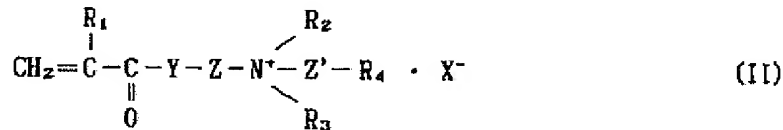
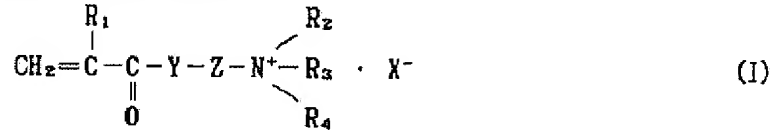
【目的】 本発明は、特定の水溶性重合体を用いることにより、パルプに対する吸着性を高め、優れた紙力向上効果を有し、さらには板紙などの耐折強度の向上効果を有する有用な紙力増強剤を提供する。

【構成】 炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A) 0.01～15モル%、共重合可能なアニオン性単量体(B) 0.01～15モル%、及び共重合可能な親水性単量体(C) 70～99.98モル%を構成単量体成分とする水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする紙力増強剤。

【効果】 本発明の紙力増強剤を用いることにより、パルプに対する吸着性を高めることができ、又優れた紙力向上効果が得られ、更に板紙などの耐折強度を高めることが可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A) 0.01～15モル%、共重合可能なアニオン性単量体(B) 0.01～15モル%、及び共重合可能な親水性単量体(C) 70～99.98モル%を構成単量体成分とする水溶性共重合体を有効成分とすることを特徴とする紙力増強剤。 \*



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を表わし、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は炭素数1～3の低級アルキル基を表わし、R<sub>4</sub>は炭素数4～28の炭化水素基を表わし、Yは酸素原子又は-NH-を表わし、Z及びZ'は炭素数2～4のヒドロキシアルキレン基を表わし、Xはハロゲン原子又は酸残基を表わす。)

【請求項3】 アニオン性単量体(B)がカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸エステル基から選ばれたアニオン性基或はそれらの塩を有する共重合可能な化合物である

【請求項4】 親水性単量体(C)がアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートよりなる群から選ばれた1種又は2種以上の共重合可能な化合物である

【請求項5】 親水性単量体(C)中20モル%以下が共重合可能なカチオン性単量体(D)である

【請求項6】 水溶性共重合体が、15重量%濃度の水溶液が25℃に於て100～100,000センチポイズのブルックフィールド粘度を有するものである

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な紙力増強剤に関する。

\* 【請求項2】 炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性単量体(A)が、下記的一般式(I)、(II)及び(III)で表わされる化合物群から選ばれた化合物である

## 【化1】

より、パルプに対する吸着性を高め、優れた紙力向上効果を有し、さらには板紙などの耐折強度の向上効果を有する有用な紙力増強剤に関する。

## 【0002】

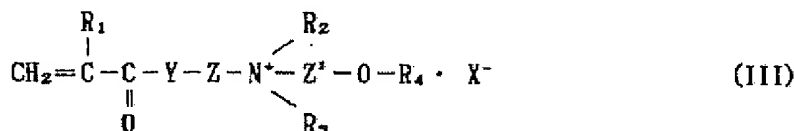
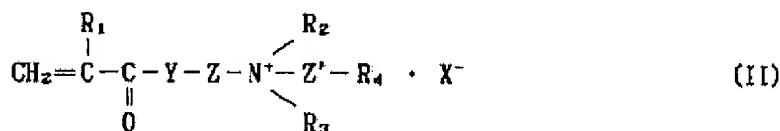
【従来の技術】 近年、森林資源不足が地球的な問題となり、古紙のリサイクルが増加する傾向が高まっている。しかしながら古紙パルプは繊維が傷んでいるため、紙力の低下を招く。従って紙製品の強度低下を防ぐためには、種々の紙力増強剤が使用されている。なかでも、乾燥紙力を増加させるものとして、ポリアクリルアミド系のポリマーが広く使用されている。しかしながら、古紙の配合比率の増加に伴い紙力増強剤の効果の低下、添加量アップによる抄紙工程内の汚れ発生等の問題がある。一方、エネルギーの節約、工場排水の浄化のために白水を循環して使用するクローズド化が進んでいる。その結果、白水中には各種イオン、パルプ微細繊維、各種填料が含まれており、紙力増強剤のパルプ繊維への吸着に厳しい条件となっている。近年、これらの厳しい条件でもベンジル基等の疎水基を導入することにより、パルプ疎水部への定着性向上を図ることが提案されている(特開昭63-92800号公報等)。しかしながら、その紙力性能には不十分な点が多い。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の解決課題は、紙及び板紙の抄紙に於て古紙の配合比率の多いものでも、紙力増強効果が低下することなく、板紙などの耐折強度が優れ、さらには白水循環系においても吸着性が低下しない紙力増強剤を提供することにある。

## 【0004】

【0005】炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有する炭化水素基含有カチオン性化合物は、カチオン界面活性剤は特開昭63-196796号公報に於て製紙用サイズ剤組成物に使用することが提案されており、アルキルケテンダイマーを安定に乳化分散させ、紙の滑りを低減するという目的で使用されている。本発明では、上記の炭化水素基含有カチオン性単量体の長鎖アルキル基に着目して、これと共重合可能な親水性単量体とを共重合させ、得られる水溶性共重合体の分子量及び単量体組成を最適化することによって、紙及び板紙の抄紙において古紙の配合比率の多いものでも、紙力増強効果が低下することなく、板紙などの耐折強度が優れ、さらには白水循環系に於ても吸着性が低下しない紙力増強剤を見出したのである。

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{C}(\text{O})-\text{Y}-\text{Z}-\text{N}^+(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4) \cdot \text{X}^- \quad (\text{I})$$


14 又子日、廿日、フ、一、ト 又子日、廿日、フ、一、ト 生於此也

【0007】本発明はカチオン性単量体(A)とアニオン性単量体(B)を導入することにより、酸性抄紙及び中性抄紙を問わず、pH2～12の広い用水のpH領域において利用可能で、パルプに強く固着し、効率良く紙力性能を発現する。本発明に係わる炭素数4～28の炭化水素基と重合可能な官能基とを有するカチオン性単量体(A)としては、下記的一般式(I)、(II)、(III)で表わされる炭素数4～28の炭化水素基を持つ四級アンモニウム塩でアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド又はメタクリルアミド、好ましくはメタクリル酸系の重合性の良いカチオン性化合物が例示される。

【化2】

られる。

**[0010]**一般式(I)、(II)、(III)で表わされる化合物としては2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル-N,N,N-ジメチルアルキル(C<sub>4</sub>~C<sub>28</sub>)アンモニウム塩、2'-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチル-2-ヒドロキシ-3-アルキル(C<sub>4</sub>~C<sub>28</sub>)プロピルアンモニウム塩、2-(2-ヒドロキシ-3-

ロイルオキシプロピル-N,N-ジメチル-3-アルキル(C<sub>4</sub>~C<sub>28</sub>)オキシプロピルアンモニウム塩等を挙げることができる。

【0011】本発明に係わるアニオン性単量体(B)としては(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸等のカルボン酸基を有する単量体及びその塩、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する単量体及びその塩、或はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのリン酸エステル及びその塩等を挙げることができる。

【0012】本発明に係わる親水性単量体(C)としてはアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、及びメトキシポリエチレングリコールメタクリレート等を挙げることができる。本発明においては、カチオン量の調節のために親水性単量体(C)の一部を共重合可能なカチオン性単量体(D)と置き換えてもよく、その量としては0~20モル%であることが好ましい。

【0013】かかるカチオン性単量体としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、若しくはジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の第3級アミノ基を有するビニルモノマーの塩酸、硫酸、硝酸若しくは酢酸等の無機乃至は有機酸の塩類、或は第三級アミノ基含有ビニルモノマーとメチルクロライド、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸若しくはエピクロロヒドリン等の4級化剤との反応によって得られる第四級アンモニウム塩を含有する単量体等が例示される。

【0014】本発明の紙力増強剤の作用機構についてはまだ明らかではないが、以下のように推定される。即ち、紙力増強剤はパルプスラリー中では高分子電解質として界面導電的な挙動に支配され、その分散性やパルプへの吸着性はpH、種々の塩の影響を受ける。また、その分子量はパルプに対して凝集効果を及ぼし微細繊維の歩留りや濾水性に影響する。ポリマーの吸着後の挙動は、パルプ表面におけるコンフォメーション(構造)変化、ポリマーのパルプ細孔への浸透、ポリマーの固体間転移を考慮しなければならない。

【0015】本発明の紙力増強剤は、長鎖の疎水的且つ嵩高いアルキル基を含むため、パルプの疎水部分への定着性向上に寄与していると考えられる。また、一部の四級窒素に嵩高い長鎖アルキル基が付いているため、高塩濃度の白水循環系に於て静電引力が低下しても、紙力増強剤が糸まり状になり難く、パルプに対する吸着性が低下しないと考えられる。また、N-アルキル塩類は、

と紙力増強剤の軟化点が下がり、可塑性を持つようになる。その結果、吸着したパルプにもその特性が付与され、紙力性能、特に耐折強度が向上すると考えられる。

【0016】本発明に係わる水溶性共重合体は前記単量体(A)、(B)、及び(C)の混合物をラジカル開始剤の存在下で重合せしめることによって得ることができる。溶媒としてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、トルエン、水等及びこれらの混合溶媒が使用できる。ラジカル重合開始剤としては用いた溶媒に可溶なものを選択すれば良い。例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩等が使用できる。重合温度はラジカル開始剤の分解温度により設定される。

【0017】本発明に使用される水溶性共重合体は、15重量%濃度の水溶液が25℃に於て、100~100,000センチボイズのブルックフィールド粘度を有するものがよく、特に1,000~20,000センチボイズであるものが好ましい。100センチボイズ未満では分子量が低く、紙力増強効果が劣り、一方100,000センチボイズを超える高粘度の場合は、パルプとの凝集効果が強く、紙の地合を乱すため紙力が低下してしまう。

【0018】本発明の紙力増強剤はパルプの水性分散液中に添加して使用されるものである。添加量はパルプ絶乾重量に対して0.05~5%が好ましい。製造工程中で添加する場所は抄紙工程内で、パルプが水に均一に分散していればいずれの場所でも良い。また、填料、サイズ剤、歩留り向上剤、濾水性向上剤、その他の紙力増強剤と併用することは何ら差し支えない。

#### 【0019】

【実施例】以下に本発明を製造例及び実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの製造例及び実施例に制限されるものではない。尚、製造例及び実施例中の部は特記しない限り重量基準である。

#### 〔水溶性共重合体の合成〕

##### 製造例1

攪拌器、温度計、還流冷却器、及び窒素ガス導入管を備えた四ツ口フラスコに60%イソプロピルアルコール水溶液100部を仕込み、系内の窒素置換を行った。その後、ゆっくり加熱し還流させた。そこへアクリルアミド22.4部、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルステアリルアンモニウムクロリド8.3部、アクリル酸1.3部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部を含む60%イソプロピルアルコール水溶液100部を2時間かけて滴下した。滴下後3時間反応液を加熱還流した後、水120部を加え希釈し、イソプロピルアルコールを留去し、濃度を調節し固形分15%の共重合体水溶液を得た。得られた共重合体水溶液の25℃におけるブルックフィールド粘度は9,700センチボイズで、且つpHが4.7であった。

## 【0020】製造例2～5及び比較製造例1～4

全仕込み単量体量を0.7モルとして仕込み、単量体組成を表1に示すように変化させ、製造例1と同様の方法で各種重合体を得た。製造例1～5及び比較製造例1～4\*

\*での炭化水素基含有単量体、アニオン性単量体、非イオン性単量体、及び測定した粘度を表1に示す。

## 【0021】

【表1】

	炭化水素基含有単量体 (A)	カチオン性単量体 (D)	アニオン性 単量体 (B)	非イオン性単量体 (C)	粘 度 (cps)
製造例 1	2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルステアリルアンモニウムクロライド (5)	—	アクリル酸 (5)	アクリルアミド (90)	9500
製造例 2	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリルアンモニウムクロライド (10)	3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドジエチル硫酸化物 (5)	アクリル酸 (5)	アクリルアミド (80)	9900
製造例 3	2'-メタクリロイルオキシエチル-(N,N-ジメチル)-2-ヒドロキシ-3-ステアリルプロピルアンモニウムクロライド (15)	—	2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (3)	メタクリルアミド (82)	9800
製造例 4	2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロイルオキシプロピル-(N,N-ジメチル)-3-オドデシルオキシプロピルアンモニウムクロライド (10)	—	メタクリル酸 (5)	N-ビニル-2-ピロリドン (85)	10200
製造例 5	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリルアンモニウムクロライド (5)	3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドジエチル硫酸化物 (10)	スチレンスルホン酸ナトリウム (5)	アクリルアミド (80)	11000
比較製造例 1	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリルアンモニウムクロライド (20)	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルアンモニウムエトサルフェート (5)	アクリル酸 (20)	アクリルアミド (55)	10200
比較製造例 2	—	3-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドジエチル硫酸化物 (10)	メタクリル酸 (5)	アクリルアミド (85)	9700
比較製造例 3	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルステアリルアンモニウムクロライド (30)	—	2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (10)	アクリルアミド (60)	9500
	芳香族含有単量体 (A')	カチオン性単量体 (D)	アニオン性 単量体 (B)	非イオン性単量体 (C)	粘 度 (cps)
比較製造例 4	$\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド (5)	—	アクリル酸 (5)	アクリルアミド (90)	9100

【0022】 (注) (1) 括弧内の数字は各単量体の仕込みモル%を表す。

(2) 粘度は各共重合体の15重量%の水溶液の25℃におけるブルックフィールド粘度を示し、粘度の単位CPSはセンチポイズである。

## 【0023】〔紙力増強効果の比較〕

## 実施例1～5及び比較例1～4

製造例1の水溶性共重合体を添加して、紙を抄造し紙力の評価試験を行った。手順はカナディアン・スタンダード・フリーネア (CFE) を400-1に調製したパルプ (MFW 50

P) と段ボール古紙パルプの混合物 (5/5、3/7) を1.0%濃度スラリーに調製し、硫酸バンドを対パルプで1%添加後、1分間攪拌し、製造例1のポリマーを対パルプで0.5%添加した。さらに5分間攪拌した。このスラリーをTAPPI角型シートマシンで抄紙し、プレスした後、大型回転ドライヤーで乾燥した。紙力試験はJISの規格に従い引張強度、破裂強度、引裂強度及び耐折強度を測定した。同様にして製造例2～5及び比較製造例1～4のポリマーを添加して、紙を抄造し紙力試験を行なった。その結果を表2に示す。

## 【0024】試験条件

パルプ；NUKP(CSF 400ml) / 段ボール古紙 (CSF 300ml)

=5/5、3/7(重量比)

坪量；70 g/m<sup>2</sup>

用水；20℃、水道水

乾燥；105℃×40秒

プレス；3.5kg × 2分

紙力測定；室温20℃、湿度65%の恒温室で測定を行っ \*

\*た。

引張強度 (テンシロン JIS P 8113)

破裂強度 (ミューレン型破裂強度試験機 JIS P 8112)

耐折強度 (MIT型耐折強度試験機 JIS P 8115)

引裂強度 (エレメントル引き裂き試験機 JIS P 8116)

【0025】

【表2】

	裂断長 (mm)		比破裂強度 (-)		比引き裂き強度 (-)		耐折強度 (回)	
	5/5	3/7	5/5	3/7	5/5	3/7	5/5	3/7
NUKP/古紙	5/5	3/7	5/5	3/7	5/5	3/7	5/5	3/7
実施例1	5.13	4.12	3.88	2.78	91	85	177	152
実施例2	5.12	4.11	3.75	2.75	94	87	172	145
実施例3	5.02	4.09	3.75	2.68	98	87	168	151
実施例4	5.08	4.08	3.73	2.67	96	89	169	147
実施例5	4.94	4.14	3.86	2.66	101	85	173	157
比較例1	4.52	3.29	3.44	2.39	81	68	122	104
比較例2	4.43	3.38	3.36	2.11	78	59	118	93
比較例3	4.52	3.25	3.18	2.05	77	64	123	98
比較例4	4.75	3.79	3.65	2.47	85	68	154	113

## 【0026】〔ポリマー吸着量の比較〕

実施例6～10及び比較例5～8

実際の白水を想定して、Ca<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>イオンを含む高塩濃度中でのポリマーのパルプに対する吸着性を検討した。パルプ（上記のNUKP）をドイツ硬度、0、20、50 30 ° dHの硬水に分散させて、濃度を0.4%とし、硫酸バンドを対パルプで1%添加後、製造例1～5及び比較製造※

※例1～3のポリマーを対パルプ0.5%添加した。5分間攪拌した後、ガラスフィルター（100～150 μm）で濾別後、パルプ中のポリマー量をケルダール分析法により窒素量で求めた。その結果を表3に示す。

【0027】

【表3】

硬度 (° dH)	0	20	50
実施例6	99.1	96.3	95.7
実施例7	97.2	95.7	94.9
実施例8	95.1	93.2	93.1
実施例9	97.3	96.2	94.7
実施例10	97.4	95.7	94.3
比較例5	94.2	90.1	67.5
比較例6	92.7	89.7	66.4
比較例7	93.7	90.1	63.2
比較例8	98.1	92.7	75.2

表中の数字はパルプに対するポリマーの吸着率 (%) を示す。



り、バルブに対する吸着性を高めることができ、又優れた紙力向上効果が得られ、更に板紙などの耐折強度を高

めることが可能となる。